

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-050240

(43)Date of publication of application : 11.04.1980

(51)Int.Cl.

G03C 1/38

(21)Application number : 53-123766

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1978

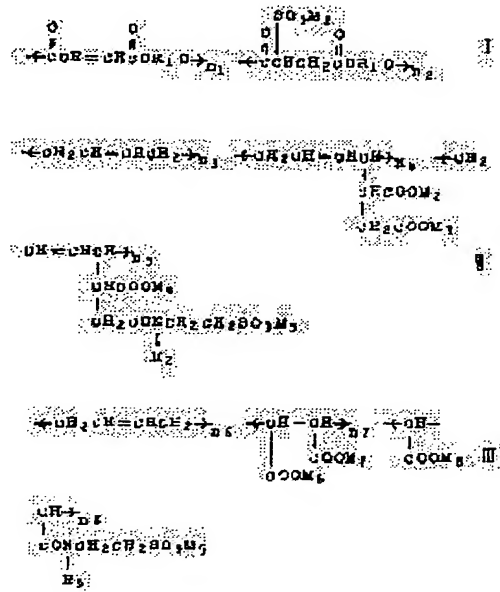
(72)Inventor : ISHIHARA MASAO
MATSUURA KATSUMI
WADA TSUNEO
ABE NAOTO
MASUKAWA TOYOAKI

(54) AQUEOUS DISPERSION SUITABLE FOR PHOTOGRAPHIC COATING FLUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous dispersion imparting good flexibility, dimension stability, and resistance to pressure and light without impairing photographic characteristics, by emulsion polymerizing vinyl monomers using a polymer surfactant having double bonds in a main chain.

CONSTITUTION: A polymer surfactant represented by formula I, II, or III (R1 is an optionally substituted divalent organic group; R2 and R3 are H or lower alkyl; M1W9 are each H or a monovalent cation; n1 and n3 are 30W95mol%; n2 and n3 are 70W5mol%; n4 and n5 are 70W0mol%; but n4+n5=70W5mol%; n6 is 30W 70mol%; n7 is 5W50mol%; but n7+n8=70W30mol%) is produced by reacting, for example NaHSO₃ with a polymerization condensation product of maleic acid anhydride and 1, 6-hexanediol. An aqueous dispersion is obtained by emulsion polymerizing vinyl monomers, such as ethyl acrylate in an aqueous solution of this surfactant. A hydrophobic photographic material, such as coupler or sensitizer is added to this dispersion to form a photographic coating fluid of high stability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-21372

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)5月27日

G 03 C 1/38

7124-2H

発明の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 写真塗布液用水性分散液

⑯ 特 願 昭53-123766

⑰ 公 開 昭55-50240

⑱ 出 願 昭53(1978)10月6日

⑲ 昭55(1980)4月11日

⑳ 発 明 者	石 原	正 雄	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉑ 発 明 者	松 浦	克 巳	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉒ 発 明 者	和 田	恒 夫	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉓ 発 明 者	安 部	直 人	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉔ 発 明 者	増 川	豊 明	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉕ 出 願 人	小西六写真工業株式会		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
	社			
㉖ 代 理 人	弁理士 坂口	信昭	外1名	
審 査 官	阿 久 津	弘		

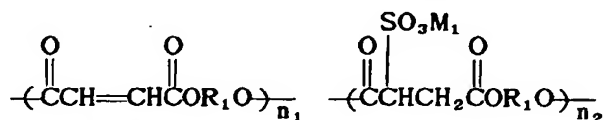
1

2

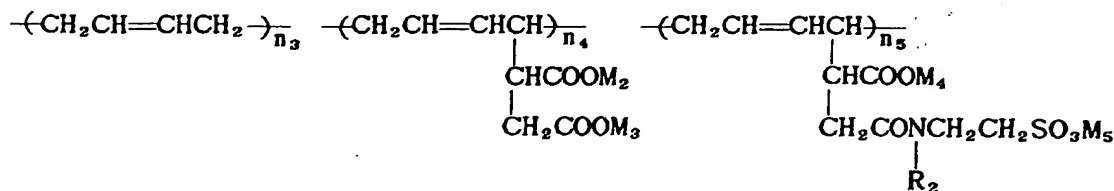
⑳ 特許請求の範囲

1 下記一般式 (I), (II) および/または (III) で示される化合物を主成分とする界面活性*

*剤と、ビニル基を有する単量体を乳化重合してなる写真塗布液用水性分散液。
一般式 (I)

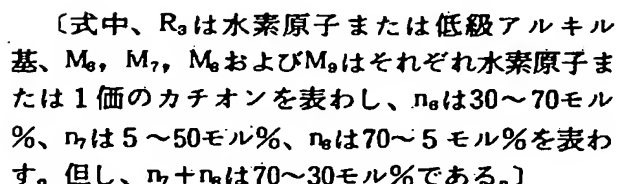
〔式中、R₁は置換または未置換の2価の有機基、M₁は水素原子または1価のカチオンを表わす。〕

一般式 (II)
し、n₁は30~90モル%、n₂は70~5モル%を表わす。



〔式中、R₂は水素原子または低級アルキル基、M₂, M₃, M₄およびM₅はそれぞれ水素原子または1価のカチオンを表わし、n₃は30~95モル%、n₄は70~0モル%、n₅は70~0モル%を表わす。但し、n₄+n₅は70~5モル%である。〕

4



3 水性分散液がゼラチン等の親水性コロイド溶液と混合してなる写真塗布液であることを特徴とする、特許請求の範囲第2項記載の写真塗布液用水性分散液。

4 水性分散液が、該水性分散液中の重合体粒子に写真用疎水性物質を含ませしめてなる写真塗布液であることを特徴とする、特許請求の範囲第2項記載の写真塗布液用水性分散液。

5 写真用疎水性物質がそれぞれ疎水性の色素形成カプラー、けい光増白剤、汚染防止剤、硬膜剤、増感色素、潤滑剤、現像抑制剤放出物質、レドックス色素放出剤（DRR物質）、拡散色素放出型カプラー、紫外線吸収剤、および／または帯電防止剤であることを特徴とする、特許請求の範囲第4項記載の写真塗布液用水性分散液。

発明の詳細な説明

本発明は、写真塗布液用適切な水性分散液に関する。更に詳しくは、塗膜として塗設した場合の柔軟性、寸度安定性、耐圧性等が良好であり、特に写真塗布液として用い、ハロゲン化銀写真感光材料の写真要素の一部として塗設した場合、写真特性に悪影響を与えることなく、塗設された写真要素（塗膜）の柔軟性を改良することができるし、寸度安定性、耐圧性、耐光性等を著しく改良することができるし、更に例えば疎水性カプラーや疎水性紫外線吸収剤等を添加した場合、これら写真用疎水性物質の安定性が良好で且つ好ましい写真特性が得られる、写真塗布液用水性分散液に関する。

従来種々の重合体粒子を含有する水性分散液を写真塗布液用として用いることが知られている。ここでいう写真塗布液とは水性分散液単独で写真要素の一部として塗設するための溶液、水性分散液をゼラチン等の親水性コロイド溶液と混合して写真要素の一部として塗設するための溶液、水性分散液に写真用疎水性物質を添加し該水性分散液中の重合体粒子に前記写真用疎水性物質を含浸せしめて写真要素の一部として塗設するための溶液等の総称である。

従来公知の水性分散液としては、例えば米国特許第2272191号（ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートレデューストクマロンインデン樹脂、ポリスチレン等の単独もしくは共重合体粒子を含有する水性分散液）、同第2772163号（*n*-ブチルアクリレート、スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド等の単量体を単独もしくは共重合せしめてなる重合体粒子を含有する水性分散液）、同第2852382号明細書（ゼラチンもしくはプロテイン等にブタジエン、イソブレン、クロロブレン、スチレン、アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニリデンクロライド、イソプロベニルアセテート、アクリルアミド、*n*-ブチルアクリレート等をグラフト化せしめて得られる重合体粒子を含む水性分散液）、特公昭51-39853号公報（メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ブタジエン、スチレン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、塩化ビニル等の単量体の単独もしくは共重合体粒子を含有する水性分散液）、特開昭51-59942号および同51-59943号公報（2~25重量%のカルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基を有する単量体から得られる重合体粒子を含む水性分散液）等に記載してあるものが挙げられる。これらの水性分散液は写真用疎水性物質（例えばカプラー、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料、硬膜剤、けい光増白剤等）を該水性分散液中の重合体粒子に含浸せしめ写真要素の一部

として塗設すること利用されている。更に米国特許第2376005号（ビニルアセテート等の重合体粒子を含む水性分散液）、同第3325286号（アルキルアクリレート等の重合体粒子を含む水性分散液）、特公昭45-5331号（*n*-ブチルアクリレート、メチルアクリレート、スチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニル等の重合体粒子を含む水性分散液）、同46-22506号（アルキルアクリレート、アクリル酸、スルホアルキルアクリレート等の重合体粒子を含む水性分散液）、同47-1019号公報（グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アルキルアクリレート等の重合体粒子を含む水性分散液）等に記載してあるものが挙げられる。これらの水性分散液はゼラチン溶液と混合してゼラチン皮膜物性等を改良する目的に使用されている。

しかしながら、これらの水性分散液はゼラチン溶液と混合した場合、写真用疎水性物質を添加した場合および有機溶媒、塩類の存在下では水性分散液中の重合体粒子が凝集したり、沈降したりして粒径の不均一化が生じる等の欠点を有していた。また或る種の水性分散液は低分子界面活性剤で重合体粒子を安定化せしめているが、該低分子界面活性剤が拡散することにより写真性能に悪影響を及ぼす場合があり、このような場合には界面活性剤を水透析により除去する必要があるが、除去することにより重合体粒子が凝集してしまう欠*

*点があつた。

そこで、本発明の第1の目的は、安定性に優れており、特に写真塗布液として用いた場合、写真特性に悪影響を与えることなく、良好な柔軟性、寸度安定性、耐圧性および耐光性を発揮することができる水性分散液を提供することである。

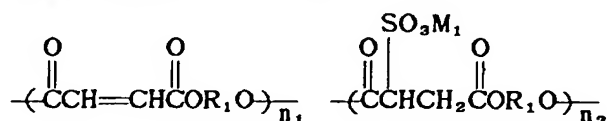
本発明の第2の目的は、写真用疎水性物質を含浸せしめた場合、この写真用疎水性物質の安定性が良好であり、且つ好ましい写真特性が得られる水性分散液を提供することである。

本発明の第3の目的は、写真用疎水性物質の1つとして例えば紫外線吸収剤を含有せしめた場合、分散性が良好で、高いレベルの濃度を紫外部にもち、可視部の光学濃度が低く、鋭いカットオフ特性を発揮することができる水性分散液を提供することである。

本発明の第4の目的は、写真用疎水性物質の1つとして例えばDIR物質を含有せしめた場合、優れた分散性を示し、粒状性に優れた効果を示すことができる水性分散液を提供することである。

本発明の上記諸目的は、下記一般式〔I〕、〔II〕および／または〔III〕で示される化合物を主成分とする界面活性剤と、ビニル基を有する単量体を乳化重合してなる写真塗布液用水性分散液によつて達成される。

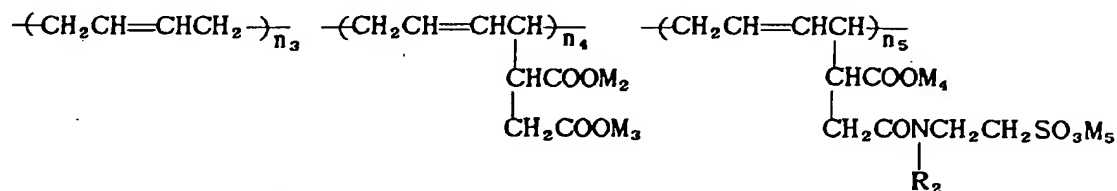
一般式〔I〕



〔式中、 R_1 は置換または未置換の2価の有機基、 M_1 は水素原子または1価のカチオンを表わし、 n_1 は30～95モル%、 n_2 は70～5モル%を表わす。〕

す。

一般式〔II〕

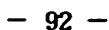


〔式中、 R_2 は水素原子または低級アルキル基、 M_2 、 M_3 、 M_4 および M_5 はそれぞれ水素原子または1価のカチオンを表わし、 n_3 は30～95モル

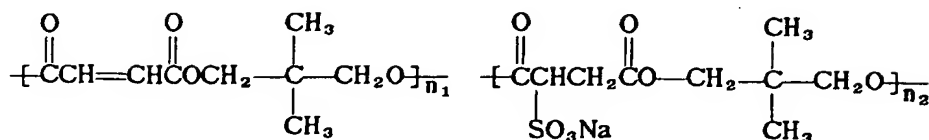
%、 n_4 は70～0モル%、 n_5 は70～0モル%を表わす。但し、 n_4+n_5 は70～5モル%である。〕

一般式〔III〕

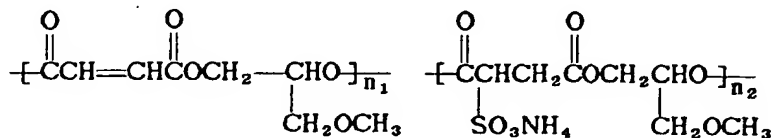
8



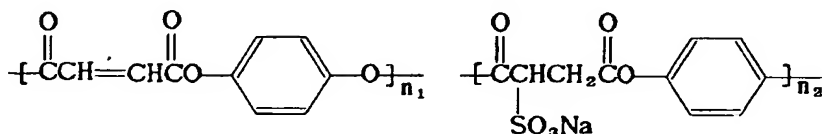
10



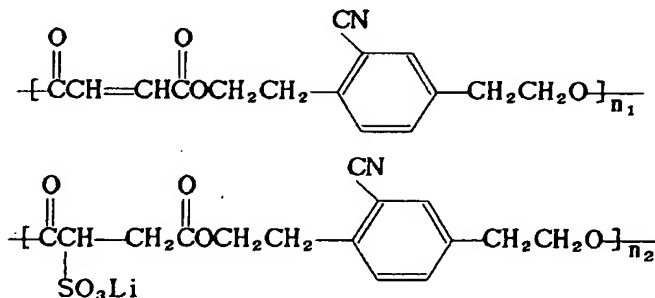
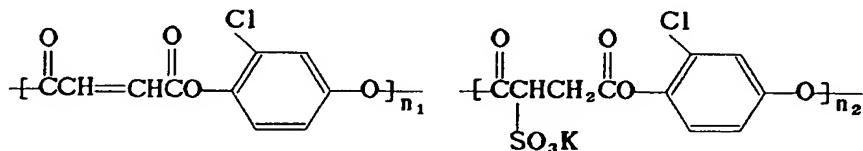
10



★



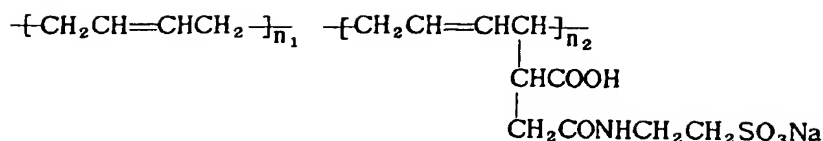
☆



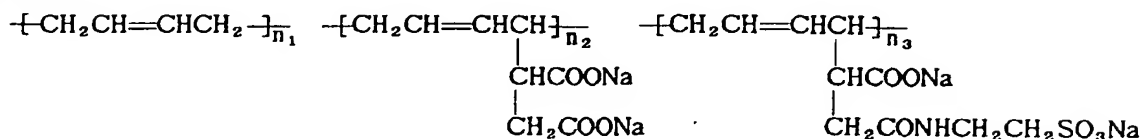
例示化合物 (9)

11

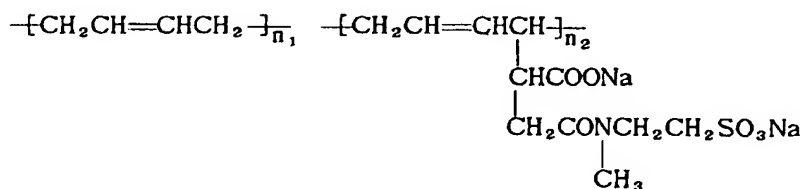
12



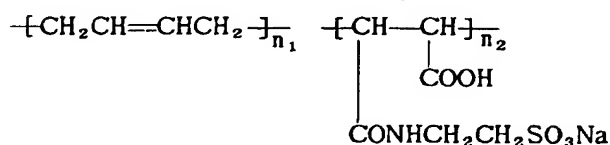
(但し、 $n_1 : n_2 = 50\text{モル}\% : 50\text{モル}\%$ 、 $\text{MW} =$ *例示化合物 (10)
約2000)



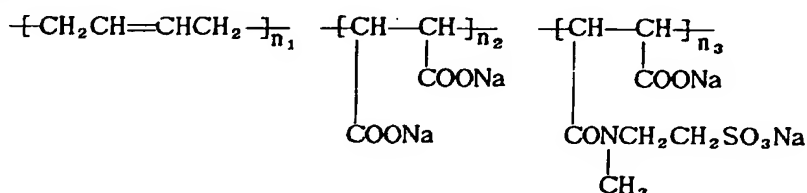
(但し、 $n_1 : n_2 : n_3 = 80\text{モル}\% : 10\text{モル}\% : 10$ *例示化合物 (11)
モル%、 $\text{MW} =$ 約6000)



(但し、 $n_1 : n_2 = 95\text{モル}\% : 5\text{モル}\%$ 、 $\text{MW} =$ *例示化合物 (12)
約3000)



(但し、 $n_1 : n_2 = 50\text{モル}\% : 50\text{モル}\%$ 、 $\text{MW} =$ *例示化合物 (13)
約10000)



(但し、 $n_1 : n_2 : n_3 = 50\text{モル}\% : 45\text{モル}\% : 5$
モル%、 $\text{MW} =$ 約15000)

本発明の高分子界面活性剤の代表的な合成方法を以下に例示する。

合成例 (1)

[例示化合物(1)の合成例]

無水マレイン酸98g、1, 6-ヘキサジオール118g、パラトルエンスルホン酸1gおよびベンゼン200mlをコルベンに入れ、120°C (外温) に

加温し、6時間攪拌した。この反応中に流出する水を16ml留去して反応を完了した。次にベンゼンを留去してからエタノール500mlを加えて反応物を溶解し、この溶液に酸性亜硫酸ソーダ52gの水溶液250mlを30分間で滴下し、内温85°Cで6時間攪拌した。次にエタノールと水を留去し乾固して目的物230gを得た。なお、元素分析法、NMR法、粘度法により、目的物であることを確認した。

合成例 (2)

〔例示化合物(9)の合成例〕

分子量650のポリブタジエン130g (スミカオル #50…住友化学製) と無水マレイン酸117.6g を
 コルベン1000mlに入れ、窒素を通じながら180℃
 ~190℃で4時間攪拌した。この反応物にタウリン
 150g とカセイソーダ48g を水500mlに溶解した
 溶液を加え、60℃で8時間、窒素を通じながら攪
 拌した。得られた溶液を蒸発乾固して目的物370
 gを得た。なお、元素分析法、NMR法、粘度法
 により、目的物であることを確認した。

合成例 (3)

〔例示化合物(12)の合成例〕

500mlのオートクレーブにブタジエン54g、無
 水マレイン酸98gを、アセトン200mlおよびアソ
 ビスイソブチロニトリル0.5gを入れ60℃で3時
 間攪拌を行った。冷却後分析した固体を濾取して
 140gの粉末を得た。この粉末63gを300mlのコ
 ルベンに入れ、75gのタウリンと20gのカセイソー
 ダを水200mlにとした水溶液を加えて、60℃で
 5時間窒素を通じながら攪拌した。得られた反応
 液を蒸発乾固して目的物140gを得た。なお、元
 素分析法、NMR法、粘度法により、目的物であ
 ることを確認した。

その他の本発明の高分子界面活性剤は、上記合
 成法に準じて容易に合成することができる。

本発明に係る水性分散液は、上記本発明の高分
 子界面活性剤を用いて、ビニル基を有する単量体
 を乳化重合して製造される。本発明の乳化重合し
 てなる水性分散液の分散質である重合体は実質的
 に水に溶解しない様な組成のものであれば良く、
 組成としてはアルキルアクリレート、アルキルメ
 タクリレート等の疎水性単量体のみ又は疎水性単
 量体とアクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルピ
 ロリドン等の親水性単量体の共重合体であつても
 良い。

以下にビニル基を有する単量体の代表例を挙げ
 る。

- (1) アクリル酸エステル類 (例えばメチルアクリ
 レート、エチルアクリレート、ブチルアクリレ
 ート、ヘキシルアクリレート、ドデシルアクリ
 レート等)
- (2) メタクリル酸エステル類 (例えばメチルメタ
 クリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシル

メタクリレート、ドデシルメタクリレート等)

- (3) アクリルアミド類 (例えばN-ブチルアクリ
 ルアミド、ジメチルアクリルアミド等)
 - (4) メタクリルアミド類 (例えばN-ブチルメタ
 クリルアミド、ジメチルメタクリルアミド等)
 - (5) ビニルエステル類 (例えば酢酸ビニル、酪酸
 ビニル等)
 - (6) ハロゲン化ビニル類 (例えば塩化ビニル等)
 - (7) ハロゲン化ビニリデン類 (例えば塩化ビニリ
 デン等)
 - (8) ビニルエーテル類 (例えばビニルメチルエー
 テル等)
 - (9) スチレン類 (例えばスチレン、 α -メチルス
 チレン、p-ヒドロキシスチレン等)
- その他にエチレン、プロピレン、ブチレン、ブ
 タジエン、イソブレン、アクリロニトリル、メタ
 クリロニトリル、ビニルピロリドン、メタクリル
 酸、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリルア
 ミド、3-メタクリロイルオキシプロパン-1-
 スルホン酸-ナトリウム塩、3-アクリロイルオ
 キシプロパン-1-スルホン酸-ナトリウム塩、
 ナトリウム-2-アクリルアミド-2-メチルプ
 ロパンスルホネート等を挙げることができる。

本発明に係る水性分散液は、前述したような本
 発明の高分子界面活性剤を用いて、ビニル基を有
 する単量体を乳化重合することにより得ることが
 できる。

ここで述べた乳化重合とは公知の乳化重合を意
 味し、例えば窒素ガスで脱気した蒸留水に本発明
 の高分子界面活性剤および重合開始剤の必要量を
 添加し、必要ならば低分子界面活性剤および分子
 量調整剤等を添加して、単量体 (少くとも1種の
 疎水性単量体を含む) を10~60重量%添加し、40
 ~90℃に加熱して数時間攪拌することにより合成
 することができる。

ここで低分子界面活性剤としては、例えばアル
 キルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン
 界面活性剤、ポリオキシアルキレン誘導体等のノ
 ニオン界面活性剤、スルホベタイン型等の両性界
 面活性剤等を用いることができる。重合開始剤と
 しては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等
 が用いられ、分子量調整剤としては、例えばメル
 カプタン化合物やイソプロパノール等が用いられ
 ることができる。

ここで用いられる本発明の高分子界面活性剤の量は任意であるが、通常、ビニル基を有する単量体に対して0.5重量%~99.5重量%であり、好ましくは1重量%~90重量%である。

更に本発明に係る水性分散液を得る他の方法の一例としては、次のような方法がある。すなわち、本発明の高分子界面活性剤とビニル基を有する単量体を適当な溶媒に溶解し、重合開始剤の必要量を添加し、40~90°Cに加熱して数時間放置する。次にこの得られた反応液を水系溶媒と激しく混合することにより、本発明に係る水性分散液を得ることができる。

これらの方法によつて得られる本発明に係る水性分散液中に含有されている重合体粒子の望ましい粒径は、約0.01 μ ~0.5 μ であり、重合体の濃度は任意であるが、通常5~60重量%が望ましい。また重合体の分子量は2000~1000000であり、好ましくは5000~500000である。このようにして得られる本発明に係る水性分散液は、そのまま、或いは必要に応じて水透析処理を施こして

実用に供せられる。

以下に本発明に係る水性分散液の製造例を列挙する。

〔製造例 1〕

例示化合物(1)を含有する水性分散液の製造例
1 ℓ の4頭コルベン（温度計、還流冷却管、攪拌装置、100mlの滴下ロート付）に前記例示化合物(1)を5g、蒸留水400gを入れ、窒素ガスを15分間導入し、温度を60°Cにした。次に過硫酸アンモニウム0.25g、酸性亜硫酸ソーダ0.1gを加え、直ちにエチルアクリレート95gを50分間にわたつて滴下し、滴下後2時間攪拌しながら反応を続ける。次に温度を室温に戻し反応を終了した。この水性分散液は樹脂分を20重量%含み、粒径は約0.07 μ であつた。樹脂分を取り出し、元素分析法、NMR法により分析した結果、この水性分散液は、例示化合物(1)を5重量%、エチルアクリレート単位を95重量%を含有する重合体を含むことがわかつた。〔製造例 2〕

例示化合物(3)を含有する水性分散液の製造例
製造例1と同様に1 ℓ の4頭コルベンに例示化合物(3)を10g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1g、蒸留水450gを入れ、窒素ガスを15分間通じ、温度を70°Cにした。次にアゾビスイソシア

ノ吉草酸を0.5g加え、直ちにスチレン10g、n-ブチルアクリレート30gを60分間かけて滴下した。滴下後3時間攪拌して、室温まで冷却して反応を終了した。得られた水性分散液は、樹脂分を10重量%含み、粒径は0.1 μ であつた。樹脂分を取出し、元素分析法、NMR法により分析した結果、この水性分散液は、例示化合物(3)を20重量%、スチレン単位を20重量%、n-ブチルアクリレート単位を60重量%含有する重合体を含む水性分散液であつた。

〔製造例 3〕

例示化合物(9)を含有する水性分散液の製造例

1 ℓ の4頭コルベンに400gの蒸留水を入れ、窒素ガスを15分間通じた。温度を60°Cに加温し、過硫酸カリウム0.2g、酸性亜硫酸ソーダ0.1gを入れ、直ちに、1方の滴下ロートよりsec-ブチルアクリレート45g、別の滴下ロートより、例示化合物(4)5gを含む水溶液55gを同時に45分間かけて滴下した。滴下後1.5時間攪拌を続けた。次に室温まで冷却して、反応を終了した。得られた水性分散液は、10重量%の樹脂分を含み、粒径0.08 μ の重合体粒子を含む水性分散液であつた。樹脂分を取り出し、元素分析法、NMR法より分析した結果、この水性分散液は、例示化合物(9)を10重量%、sec-ブチルアクリレート単位を90重量%を含有する重合体を含む水性分散液であつた。

〔製造例 4〕

例示化合物(10)を含有する水性分散液の製造例

1 ℓ の3頭コルベン（温度計、還流冷却管、攪拌装置付）に、例示化合物(10)を20g、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ2g、蒸留水390g、イソプロパノール10gを入れ、15分間窒素ガスを導入後、70°Cに加温した。次にアゾビスイソシアノ吉草酸1.0g、ヒドロキシエチルアクリレート30g、エチルアクリレート50gを同時に加え、3時間攪拌を続けた。室温に冷却して反応を終了した。得られた水性分散液は、20重量%の樹脂濃度をもち、0.09 μ の粒径の重合体粒子を含む水性分散液であつた。樹脂分を元素分析法、NMR法により分析した結果、この水性分散液は、例示化合物(10)を20重量%、ヒドロキシエチルアクリレート単位を30重量%、エチルアクリレート単位を50重量%含有する重合体を含む水性分散

液であつた。

〔製造例 5〕

例示化合物(12)を含有する水性分散液の製造例

製造例1と同様に1ℓの4頭コルベンに、例示化合物(12)を2.5g、蒸留水390g、イソプロパノール10gを入れ、窒素ガスを15分間導入した。次に60°Cに加温後、過硫酸アンモニウム0.25g、酸性亜硫酸ソーダ0.125gを入れ、直ちに滴下ロータより、ビニルピロリドン20g、n-ブチルアクリレート77.5gを60分間かけて滴下した。滴下後2時間攪拌して室温に戻し、反応を終了した。得られた水性分散液は樹脂分を20重量%含み、粒径0.05μであつた。樹脂分を元素分析、NMRにより分析した結果、この水性分散液は例示化合物(12)を2.5重量%、ビニルピロリドン単位20重量%、n-ブチルアクリレート77.5重量%含有する重合体を含む水性分散液であつた。

その他の本発明に係る水性分散液は、上記製造例に準じて容易に製造することができる。

本発明に係る水性分散液は従来の水性分散液の欠点が改良された優れた新規な水性分散液である。すなわち、ゼラチン等の親水性コロイドと混合した場合、疎水性物質、特に写真用疎水性物質を添加した場合および有機溶媒、酸、アルカリ、塩類の存在下でも本発明の水性分散液中の重合体粒子の凝集が起こらずきわめて安定であり、発色現像主薬との相互作用による色汚染も生じないし、更にはカブラーと発色現像主薬との反応により生じた色素を変色せしめることもない。更に、かかる優れた特性を有する上、写真塗布液として、写真要素の一部として支持体上に塗設した場合には、寸度安定性、カーリング特性が良好でありかつ引掻強度、可撓性、耐圧性、乾燥性等が大巾に向上する。

なお、本明細書において、写真要素の一部とは、支持体上に設けられた非感光性層および感光性乳剤層を意味する。

非感光性層とは実用感度を有する感光性層以外の層を意味し、通常のハロゲン化銀写真感光材料では例えば中間層、アンチハレーション層、フィルター層、保護層等を挙げることができ、拡散転写法ハロゲン化銀写真感光材料では受像層、タイミング層等を挙げることができる。本発明の水性分散液は単独もしくはゼラチン等の親水性コロイ

ドと混合して前記各層に有利に使用することができる。また本発明の水性分散液は水透析により精製してもよいし、精製しないでそのまま使うこともできる。

例えば中間層として本発明の水性分散液を使用する場合には重合体粒子濃度が5~60重量%であることが好ましく、通常の方法で感光性ハロゲン化銀乳剤層上に塗設すればよい。あるいはゼラチン等の親水性コロイドと任意の割合で混合して塗設することも可能である。好ましくは親水性コロイド100重量部に対し、本発明に係る水性分散液の重合体粒子の量は5~500重量部である。この際必要ならばシリカや極めて実用感度の低いハロゲン化銀等を添加して中間層を形成することも可能である。

また本発明に係る水性分散液は帯電防止剤(例えば無機塩類、有機塩類、アニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子、各種界面活性剤等)を添加しても凝集が生じないし、帯電防止能も弱めないで帯電防止層として利用することも可能である。

更に本発明に係る水性分散液は感光性層に適用することも可能である。

感光性層に適用する態様としては、本発明に係る水性分散液(重合体粒子濃度5~60重量%)中でハロゲン化銀を調製すること、本発明に係る水性分散液とゼラチン等の親水性コロイドの混合液中でハロゲン化銀を調製すること、ゼラチン等の親水性コロイド中でハロゲン化銀を調製しその後、本発明に係る水性分散液を添加すること等いずれも可能である。このとき用いられるハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等任意のハロゲン化銀が適用できる。

ハロゲン化銀の調製方法としては、シングル・ジェット法、ダブル・ジェット法等と称せられる方法、正混合法、逆混合法、同時混合法等と称せられる方法、酸性法、中性法、アンモニア法等と称せられる方法、連続的にもしくは段階的に添加速度を変動せしめる方法、上記種々の混合法の組み合わせた方法、混合を中断して物理熟成を加えて、更に混合をつづける方法等々が適用でき、更に特定の物理化学的因子を補促しながら物理熟成を行う方法、混合槽と物理熟成槽を別途に設ける

方法、クライデン効果を期待する乳剤を調製する方法、コンバージョン型乳剤の調製方法等々、任意の調製方法にて、良い結果が得られる。

また、これらのハロゲン化銀結晶粒子内に、イリジウム、ロジウム、オスミウム、コバルト、ビスマス、カドミウム等の原子を含有せしめてもよい。また、表面潜像型であつても、内部潜像型であつてもよい。更に、種々の異なる方法によつて調製されたハロゲン化銀を混合してもよい。

本発明に係る水性分散液を用いて調製されるハロゲン化銀乳剤は、種々の化学増感剤によつて増感することができる。増感剤としては、例えば活性ゼラチン、硫黄増感剤、セレン増感剤、還元増感剤、貴金属増感剤等をそれぞれ単独で、あるいは2種以上併用して用いることができる。なお金増感剤を使用する場合は、助剂的にロゲンアンモンを使用することもできる。本発明に係る水性分散液を用いたハロゲン化銀乳剤は、好ましくは例えばピリミジン類、没食子酸エステル類、メルカプタン類、ベンツトリアゾール類、ベンツイミダゾール類等を用いて安定化することができる。また、このとき用いられる親水性コロイドとしてはゼラチンの他、コロイド状アルブミン、寒天、アラビアゴム、アルギン酸、加水分解されたセルローズアセテート、カルボキシメチルセルローズ等のセルローズ誘導体、また合成バインダー等があげられる。

本発明に係る水性分散液は上記の如く単独もしくは親水性コロイドと混合し種々の写真要素の一部として使用することができるが、特に種々の写真用疎水性物質を本発明に係る水性分散液の重合体粒子中に含浸もしくは充填せしめ写真要素の一部として塗設せしめた場合に著しい効果がみられる。

前述した如く、従来種々の水性分散液が写真用疎水性物質の分散媒体として提案されてきたけれどもこれらはいずれも十分に満足されるものではなかつたが、本発明に係る水性分散液は同様に分散媒体として用いても従来の水性分散液のような欠点がない優れたものである。これは本発明に係る水性分散液が、多くの優れた特性を有しているのみならず写真用疎水性物質の本来の性能をそこなうことなく、またある場合には本発明の高分子界面活性剤の使用による本発明に係る水性分散液

の重合体粒子との相乗効果により、写真用疎水性物質の本来の性能以上の効果も見い出された事に基づくものである。

写真用疎水性物質を本発明に係る水性分散液の重合体粒子に含浸せしめるには、写真用疎水性物質を適当な有機溶媒に溶解したものを本発明に係る水性分散液中に攪拌しながら添加するか、またはその逆に本発明に係る水性分散液を写真用疎水性物質の溶液中に攪拌しながら添加してもよい。また別の方法としては写真用疎水性物質の溶液と本発明に係る水性分散液を同時に混合する方法も挙げられる。更に別の方法としては、写真用疎水性物質を有機溶媒に溶解しないで直接本発明に係る水性分散液中に攪拌しながら添加してもよい。その際必要ならば各種の界面活性剤を用いてもよい。

また本発明に係る水性分散液はゼラチン等の親水性コロイドと混合し分散媒とすることもできる。この場合、混合重量比は任意であるが、好ましくは親水性コロイド100重量部に対し10~200重量部、より好ましくは20~100重量部である。もちろん本発明に係る水性分散液中で写真用疎水性物質を含浸せしめた後、親水性コロイドと混合することも可能である。

本発明に係る水性分散液に写真用疎水性物質を溶解するために用いられる有機溶媒としては、例えば、米国特許第2322027号明細書に記載された高沸点の水と混和しない有機溶媒をあげる事ができる。

特に好ましいものとしては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、トリフェニルホスフエート、トリクレジルフタレート、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジブチルドデカンアミド、ベンジルフタレート、モノフェニルジーピーチーフタレート、ジメトキシエチルーフタレート、さらに米国特許第3779765号明細書、特開昭49-90523号、同51-27921号、同51-27922号公報、特願昭50-20709号明細書に記載の水と混和しない高沸点溶媒をあげる事ができる。

又、高沸点溶媒と共に、またはその代りに使用できる低沸点または水溶性有機溶媒は米国特許第2801171号、同第2949360号明細書等に記載されたものをあげる事ができる。又、例えば低沸点の実

質的に水に不溶の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等があり、また水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルイソ
5 ブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メトキシグリコールアセテート、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサソ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジエチレングリコール
10 モノフェニルエーテル、フェノキシエタノール、等が例として挙げられる。

またこれらの各溶媒はそれぞれ単独あるいは2種以上併用して用いることができる。

本発明に係る水性分散液の重合体粒子中に含浸
15 せしめられる写真用疎水性物質の量は、本発明の水性分散液の重合体粒子1gに対し約0.1g~2gが好ましい。

写真用疎水性物質を含浸せしめた重合体粒子を含む本発明に係る水性分散液は有機溶媒を除去し
20 ないで写真用塗布液として用いることができるが、もし必要があれば水性分散液を冷却しヌードル状にして有機溶媒を水洗により除去あるいはエバポレーター等
25 有機溶媒を除去して写真用塗布液としてもよい。写真用塗布液には必要があれば適当な硬化剤、例えばアルデヒド、アジリシン、ビニルスルホン、エチレンイミン、イソシアネート、ジオキサソ誘導体、オキシ澱粉等の硬化剤
30 および写真用塗布液に好ましい添何剤等を必要に応じて添加することが可能である。

調製された写真用塗布液は公知の写真用支持体上に塗設するが、有機溶媒あるいは水を除去するため自然乾燥してもよいしあるいは熱風乾燥してもよい。

支持体としては、たとえばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス板、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、たとえばポリエチレンフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、
40 ポリスチレンフィルム等が代表的なものとして包含され、これらの支持体はそれぞれハロゲン化銀写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明に係る水性分散液の重合体粒子中に含浸せしめることのできる写真用疎水性物質としては、例えば疎水性色素形成カプラー、疎水性けい光増白剤、疎水性汚染防止剤、疎水性硬膜剤、疎水性増感色素、疎水性潤滑剤、疎水性現像抑制剤放出物質、疎水性レドックス色素放出剤（DRR物質）、疎水性拡散色素放出型カプラー、疎水性紫外線吸収剤、帯電防止剤等があげられる。

疎水性色素形成カプラーの代表例は、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、5-ピラゾロン誘導体およびアシルアセトアミド誘導体に属するものであるが、勿論これ以外の構造のものでもよい。また、カラードカプラーの如くカプラー自体が着色したもの、カップリング反応によつて無色の化合物を生成するもの、DIRカプラーの如くカップリング反応により特殊な作用を有する化合物を遊離するもの等、2当量カプラーおよび4当量カプラーのすべてが包含される。本発明に使用できる代表的な疎水性色素形成カプラーは米国特許
2271238号、同2289805号、同2322027号、同2357394号、同2359332号、同2373821号、同2439098号、同2455170号、同2474293号、同2530349号、同2545687号、同2550661号、同2589004号、同260788号、同2657134号、同2659329号、同2710802号、同2721798号、同2772161号、同2801170号、同2865751号、同2875057号、同2895826号、同2899443号、同290873号、同2920961号、同2927928号、同3034892号、同3062653号、同3127269号、同
30 3148062号、同3227551号、同3227554号、同3265506号、同3311476号、同3337344号、同3393071号、同3408194号、同3409439号、同3418129号、同3419391号、同3441414号、同3447928号、同3459552号、同3468666号、同3481714号、同3516831号、同3519429号、同3551155号、同3551156号、同3558319号、同3558700号、同3580721号、同3582322号、同3583971号、同3591383号、同3615504号、同3617291号、同3676137号、ベルギー特許697112号明細書、特公昭39-5547号、同39-27563号、同42-11303号、特公昭49-2175号、特開昭47-2613号、特開昭48-59838号、特開昭48-73147号公報等に記載されている。

これらの疎水性色素形成カプラーを本発明に係

る水性分散液の重合体粒子に含浸せしめるには、通常、このカプラーを有機溶媒に溶解し、本発明に係る水性分散液中に添加すればよい。このカプラー量は、用いるカプラーの種類および感光材料の種類によつて異なるが通常ハロゲン化銀 1 モル当り 0.01~1 モル好ましくは 0.05~0.6 モルである。有機溶媒としては前記の有機溶媒を任意に選ぶことができる。このカプラーは通常 10~70 重量% 溶液、好ましくは 30~60 重量% 溶液とし該溶液を 5~60 重量% の本発明に係る水性分散液中に、室温で攪拌しながら添加することによりカプラーが重合体粒子中に含浸せしめられる。この攪拌の手段としてはミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、超音波分散機等が挙げられるが、通常のマグネチックスターラーで攪拌することも可能である。カプラーを含浸せしめた後、有機溶媒を除去し、別に調製したハロゲン化銀乳剤と混合することによりカラー写真用乳剤が調製される。調製されたカラー写真用乳剤に塗布助剤例えばサポニン等の界面活性剤やその他の写真用添加剤等を必要に応じて加えることが可能である。

疎水性蛍光増白剤としては有機溶媒に可溶で、紫外線の照射で紫乃至青色の蛍光を発する化合物で、例えばクマリン、フラン、スチルベン、オキサゾール、イミダゾール、ナフタルイミドなどの基本構造を有するものである。これらの疎水性蛍光増白剤を本発明に係る水性分散液の重合体粒子に含浸せしめるには、上記疎水性色素形成カプラーと同様に蛍光増白剤を有機溶媒に溶解し、本発明に係る水性分散液に添加すればよい。蛍光増白剤の量は、用いる蛍光増白剤の種類および適用するハロゲン化銀写真感光材料の種類によつて異なるが、通常塗布面積 1 cm^2 当り 0.01 g ~ 2.0 g 、好ましくは 0.02 g ~ 1.0 g である。有機溶媒としては前記の有機溶媒を任意に選ぶことができる。この蛍光増白剤は通常 5~80 重量% 溶液、好ましくは 20~60 重量% 溶液とし、該溶液を 5~60 重量% の本発明に係る水性分散液中に室温で攪拌しながら添加することにより蛍光増白剤が重合体粒子に含浸せしめられる。攪拌の手段としては前記と同じように種々の方法で行うことが可能である。蛍光増白剤を含浸せしめた後、有機溶媒を除去し、別に調製したハロゲン化銀乳剤と混合し、或いは、別に調製した中間層用の親水性コロイド溶

液と混合し、必要に応じて、塗布助剤等の写真用添加剤を加えて、カラー印画紙、拡散転写方式感光材料等の、写真要素の一部として用いることができる。

疎水性汚染防止剤 (Antistain Agent アンチステイン・エイジェント) としては、一般にハイドロキノン系の化合物が用いられる。例えば米国特許 2336327 号、同 2360290 号、同 2403721 号、同 2675314 号、同 2701197 号、同 2704713 号、同 2728659 号、同 2732300 号、同 370045 号明細書、英国特許 891158 号明細書、特開昭 50-156438 号公報等に記載のアルキル置換ハイドロキノン、米国特許 2735765 号明細書等に記載のビスハイドロキノン、更に米国特許 2710810 号、同 2816028 号明細書等に記載のポリマー系のものなどが代表的である。これらは単独で感光材料中に添加してもよいし、又 2 種以上組み合せて添加してもよい。

これらの疎水性汚染防止剤を本発明に係る水性分散液の重合体粒子に含浸せしめるには、通常、汚染防止剤を有機溶媒に溶解し、本発明に係る水性分散液に添加すればよい。汚染防止剤の量は、用いる汚染防止剤の種類および適用する感光材料の種類によつて異なるが、通常、塗布面積 1 cm^2 当り 0.01 g ~ 0.5 g 、好ましくは 0.05 g ~ 0.3 g である。有機溶媒としては、前記の有機溶媒より適当なものを選ぶことができる。これらの疎水性汚染防止剤は通常 10~80 重量% 溶液好ましくは 20~60 重量% 溶液とし、該溶液を 5~60 重量% の本発明に係る水性分散液中に室温で攪拌しながら添加することにより重合体粒子に疎水性汚染防止剤が含浸せしめられる。攪拌方法も前記と同じように種々の方法で行うことが可能である。疎水性汚染防止剤を本発明に係る水性分散液の重合体粒子に含浸せしめた後、有機溶媒を除去し、別に調製したカラーハロゲン化銀乳剤、中間層用の親水性コロイド溶液等と混合し、必要に応じて塗布助剤等を添加してカラー感光材料等の乳剤層、中間層等の写真要素の一部として用いられ、優れた汚染防止効果を示す。

疎水性紫外線吸収剤としては、例えばベンツトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾフェノン系化合物あるいはアクリロニトリル系化合物、チバガイギー社製のチヌビン PS、チヌビン 320、同 326、同 327、同 328 などが挙げられる。これらの

疎水性紫外線吸収剤を本発明に係る水性分散液の重合体粒子に含浸せしめるには疎水性色素形成カプラー等と同様に行なえばよ。この疎水性紫外線吸収剤の量は、用いる疎水性紫外線吸収剤の種類、および適用する感光材料の種類により異なるが、通常、塗布面積1㎡当り0.001g～0.1g、好ましくは0.002g～0.008gである。有機溶媒としては、前記の有機溶媒より適するものを選択することができる。この疎水性紫外線吸収剤は通常10～90重量%溶液、好ましくは20～70重量%溶液とし、該溶液を5～60重量%の本発明に係る水性分散液中に室温で攪拌しながら添加することにより重合体粒子に紫外線吸収剤が含浸せしめられる。この疎水性紫外線吸収剤を含浸せしめた後、有機溶媒を除去し、別に調製したカラーハロゲン化銀乳剤および中間層用の親水性コロイド溶液等と混合して、必要に応じて写真用添加剤等を併せて、写真要素例えば中間層等として用いることができる。これらは主にカラー印画紙、拡散転写方式感光材料等に用いられ、優れた紫外線吸収効果を示す。

疎水性現像抑制剤放出型物質（以下、DIR物質という）の代表的なものとしては、米国特許3632345号、同3928041号明細書、特開昭49-77635号、同49-10463号、同50-36125号、同50-15273号、同51-6724号公報等に記載のものが挙げられる。これらの疎水性現像抑制剤放出物質は本発明に係る水性分散液の重合体粒子に含浸させ、ハロゲン化銀乳剤、或いはゼラチン等の非感光性液と混合し、必要に応じて、安定剤、塗布助剤等の写真用添加剤を加えて、写真要素の一部例えば、ハロゲン化銀乳剤層、中間層等に用いることができる。これらは特にカラーネガフィルム、カラー印画紙、カラーリバーサルフィルム、カラーシネフィルム等の乳剤層、中間層等に用いることにより優れたDIR物質の効果が引き出せる。

疎水性潤滑剤はすべりまさを低減しフィルムのスリキズを防止する目的でフィルム裏面、乳剤層の最上層等に用いられる。本発明に係る水性分散液に適用できる有用な疎水性潤滑剤としては、高級脂肪酸高級アルコールエステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィン、高級アルキルリン酸エステル、シリコン系化合物などがある。特に米国特許第2882157号、同3121060号、同

3850640号明細書、特願昭50-65657号公報などに記載の化合物は単用又は2種以上併用して用いることができる。

これら疎水性潤滑剤を、本発明に係る水性分散液中の重合体粒子に含浸せしめ、単独もしくは親水性コロイド溶液と混合し、写真要素例えば保護層、バツキング層等として用いることができる。

疎水性硬膜剤としては、例えばエポキシ化合物、ビニルスルホン化合物、エチレンイミン化合物、アルデヒド化合物、イソシアネート化合物、ジアクリレート化合物、シアヌル酸化合物等があげられる。これら疎水性硬膜剤を含浸した重合体粒子を含む水性分散液は、主にゼラチン等の親水性コロイド溶液に添加し、写真要素例えば、カラーネガフィルム、カラー印画紙等の乳剤層、中間層等の一部として用いることにより優れた硬膜効果を得ることができる。

通常、適当な溶媒に溶解してハロゲン化銀乳剤に添加して用いられる疎水性増感色素は、本発明に係る水性分散液中の重合体粒子に含浸させて、ハロゲン化銀乳剤に添加することにより所望の増感効果を得ることができる。

疎水性DRR物質としては、特開昭49-126331号、同49-126332号、同52-7727号公報に記載されている疎水性DRR物質を挙げることができる。これら疎水性DRR物質は、前記カプラーを含浸した方法と同様の方法で、本発明に係る水性分散液の重合体粒子中に含浸することができる。疎水性DRR物質を含浸した重合体粒子を含む水性分散液は、通常ハロゲン化銀乳剤または拡散転写用ハロゲン化銀乳剤と混合して、写真要素として用いることができる。帯電防止剤の例としては、例えば特開昭48-52223号、同51-16903号公報、特公昭51-44498号公報、「帯電防止剤」丸茂秀雄著（幸書房）頁164～165等に記載されている。これら帯電防止剤は、前記した疎水性色素形成カプラーと同様の方法で、本発明に係る水性分散液の重合体粒子に含浸せしめられる。帯電防止剤を含浸した重合体粒子を含む水性分散液は、単独または親水性コロイド溶液等と混合して、写真要素例えば保護層、バツキング層等に用いることができ、種々の感光材料例えばカラーネガフィルム、カラー印画紙、カラーリバーサルフィルム、

27

カラーシネフィルム、モノクロフィルム、X-レイフィルム等に適用でき、優れた帯電防止効果が得られる。

以上述べた本発明に係る水性分散液を写真要素の一部として含有するハロゲン化銀写真感光材料は、種々の現像主薬を適用することができ、ハロゲン化銀写真感光材料がカラー用であつても色汚染が生ぜず、生成した色素の変色も生じない。上記現像主薬としては、メトール、ハイドロキノ

ン、フェニドン、アトマル、グリシン、4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-β-メタンスルホンアミドエチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-アセトアミド-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N, N-ジメチルアニリン、N-エチル-N-β-〔β-(β-メトキシエトキシ)エトキシ〕エチル-3-メチル-4-アミノアニリン、N-エチル-N-β-(β-メトキシエトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリン、やこれらの塩例えば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などがある。更に特開昭48-64932号、同50-131526号公報、特願昭50-17246号明細書およびベントラによるジャーナル・オブ・アメリカンケミカル・ソサイエティー (Journal of the

American Chemical Society) 第73巻、3100~3125 (1951) などに記載の化合物が挙げられる。

次に本発明を実施例を挙げて具体的に例証するが、これにより本発明の実施の態様が限定されるものではなく、種々多様な実施態様で好結果を期待することが可能である。

実施例-1

コントロール試料〔1〕

55℃に保たれた2重量%の不活性ゼラチン200

28

mlに、下記組成の(I),(II)液を60℃に保ちつつ、同時に2分間を要して流下させた。

5 (I)	臭化カリウム	11g
	塩化ナトリウム	18g
	沃化カリウム	0.1g
	ゼラチン	7g
	水を加えて300mlとする。	
(II)	硝酸銀	60g
	水を加えて200mlとする。	

混合後4分間、60℃に保ち、引きつづき物理熟成を終了させ、傾斜法により過剰塩分を除去した。この乳剤を金増感剤と硫黄増感剤を用いて化学熟成し、4-ハイドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン250mg、スピロビス(3, 3-ジメチル-5, 6-ジハイドロキシインダン)150mgを加え充分攪拌した後、乳剤を再度加温し、50℃に保ち増感色素を添加した。その後ポリエチレンテレフタレート支持体に銀50mg/100cm²の割合で塗布した。

比較試料〔A〕

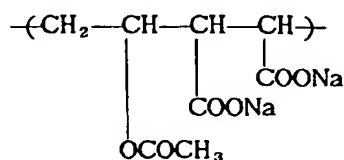
コントロール試料〔1〕の2重量%不活性ゼラチン200mlの代わりに、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを使用してエチルアクリレートを乳化重合した2重量%重合体を含有する水性分散液200mlを用いた他はコントロール試料〔1〕と全く同様にして、比較試料〔A〕を作った。

比較試料〔B〕

コントロール試料〔1〕の2重量%不活性ゼラチン200mlの代わりに、乳化剤としてオレイン酸ソーダを使用して、n-ブチルアクリレートを乳化重合した2重量%重合体を含有する水性分散液200mlを用いた他はコントロール試料〔1〕と全く同様にして、比較試料〔B〕を作った。

比較試料〔C〕

コントロール試料〔1〕の2重量%不活性ゼラチン200mlの代わりに、乳化剤として下記の化合物



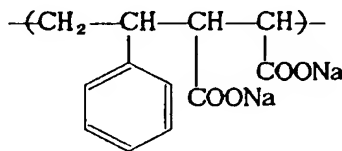
29

(平均分子量、約20000)

を使用してsec-ブチルアクリレートを乳化重合した2重量%重合体を含有する水性分散液200mlを用いた他はコントロール試料〔1〕と全く同様にして、比較試料〔C〕を作った。

比較試料〔D〕

コントロール試料〔1〕の2重量%不活性ゼラチン200mlの代わりに、乳化剤として下記の化合物



(平均分子量、約50000)

を使用して、80重量%エチルアクリレート-20重量%スチレンを乳化重合した2重量%重合体を含有する水性分散液200mlを用いた他はコントロール試料〔1〕と全く同様にして、比較試料〔D〕を作った。

本発明の試料〔No.1〕

コントロール試料〔1〕の2重量%不活性ゼラチン200mlを、製造例1で合成した本発明の水性分散液200mlにかえた他はコントロール試料〔1〕と全く同様にして本発明の試料〔No.1〕を作った。

本発明の試料〔No.2〕

本発明の試料〔No.1〕の製造例1で合成した水性分散液を製造例2で合成した水性分散液にかえて本発明の試料〔No.2〕を作った。

本発明の試料〔No.3〕

本発明の試料〔No.1〕の製造例1で合成した水性分散液を製造例3で合成した水性分散液にかえて本発明の試料〔No.3〕を作った。

上記各試料の塗布液の一部を明るみで観察したところ比較試料〔B〕と比較試料〔C〕に凝集物が認められ、また塗布された各試料の1部を明るみで観察したところ、塗布ムラが比較試料〔A〕、比較試料〔B〕、比較試料〔C〕および比較試料〔D〕において認められた。

更に各試料をウェッジを介して露光し、下記の処理をして塗膜の柔軟性、感度、カブリを観察した。

〔処理工程〕

30

現像 30℃ 45秒間
定着 25℃ 35秒間
水洗 15℃ 35秒間
乾燥 45℃ 20秒間

5 現像液組成は、次のものを用いた。

〔現像液〕

フェニドン 0.4g
メトール 5g
ハイドロキノン 1g
10 無水亜硫酸ナトリウム 60g
炭酸ナトリウム1水塩 54g
5-ニトロイミダゾール 100mg
臭化カリウム 2.5g
水を加えて1ℓにする。pH=10.20

15 なお塗膜の柔軟性(曲率半径)は、試料の曲率半径を20℃、相対湿度20%の条件で3日間放置した後、測定し評価した。これらの結果を第1表に示す。

第 1 表

20

	感 度	カブリ	曲率半径(m)
コントロール試料〔1〕	100	0.05	1.1
比較試料〔A〕	91	0.09	6.0
比較試料〔B〕	89	0.07	5.2
比較試料〔C〕	90	0.12	3.4
比較試料〔D〕	92	0.07	3.5
本発明の試料〔No.1〕	100	0.05	10.2
本発明の試料〔No.2〕	100	0.05	11.4
本発明の試料〔No.3〕	100	0.04	10.8

30

なお、感度はコントロール試料の感度を100とする相対感度である。

第1表から明らかなように、本発明に係る水性分散液は、ハロゲン化銀写真感光材料の感度、カブリに何んらの悪影響を与えず、塗膜の柔軟性が大幅に改良されることがわかる。

実施例-2

実施例-1で用いた試料を実施例-1と同様に現像、定着、水洗、乾燥を行つた。次いで寸度安定性を調べる為に各試料を乾球温度23℃、相対湿度55%の雰囲気中に24時間保持して調湿してから、湿度伸縮試験器(寸法測定機)を用いて、乾球温度20℃に於ける相対湿度20%と60%での寸法を測定し、次式にしたがつてそれぞれの試料につ

31

いての吸湿膨張係数を求めた。

吸湿膨張係数 (1/%RH)

$$= \frac{(60\%RH \text{での寸法}) - (20\%RH \text{での寸法})}{(60\%RH \text{での寸法}) \times (60\%RH - 20\%RH)}$$

(RH: 相対湿度)

これらの結果を第2表に示す。

第 2 表

試 料	吸湿膨張係数 (1/%RH)
コントロール試料〔1〕	3.0×10^{-5}
比較試料〔A〕	3.3×10^{-5}
比較試料〔B〕	3.5×10^{-5}
比較試料〔C〕	3.6×10^{-5}
比較試料〔D〕	3.2×10^{-5}
本発明の試料〔No1〕	2.5×10^{-5}
本発明の試料〔No2〕	2.3×10^{-5}
本発明の試料〔No3〕	2.4×10^{-5}

第2表から明らかな如く、本発明に係る水性分散液を含有するハロゲン化銀写真感光材料は寸度安定性が著しく改良されることがわかる。

実施例-3

実施例-1で用いた試料を暗所で各10cm×10cmに断裁し、相対湿度20%の条件下に3日間放置した。その後、各試料をスリット間隔2m/mの折りまげ試験器で折りまげ、次いで実施例-1と同様の現像処理を行った。

乾燥後、各試料の折りまげ部分の圧力をカブリをサクラマイクロデンスリトメーター5M (口径50μ、小西六写真工業株式会社製) で濃度測定を行った。これらの結果を第3表に示す。

第 3 表

	折りまげ部分のカブリ濃度
コントロール試料〔1〕	0.45
比較試料〔A〕	0.38
比較試料〔B〕	0.39
比較試料〔C〕	0.43
比較試料〔D〕	0.40
本発明の試料〔No1〕	0.12
本発明の試料〔No2〕	0.10
本発明の試料〔No3〕	0.10

32

第3表から明らかな如く、本発明に係る水性分散液を含有するハロゲン化銀写真感光材料は耐圧性が著しく改良されることがわかる。

実施例-4

5 カプラーとしてα-(3-ベンジル-2, 4-ジオキソイミダゾリジン-3-イル)-α-ビバロイル-5-[α'-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブチルアミド]-2-クロロ-アセトアニライド20gを、ジブチルフタレート10g、エチルアセテート30mlの混合物中に溶解した。この溶液をアルカノールXc (商品名、デュボン社製、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ) を分散剤として含む5%ゼラチン溶液200ml中に加えコロイドミルを用いて分散させ分散液15〔A〕を得た。

一方、製造例1, 2および3で合成した本発明に係る水性分散液 (ポリマー物質濃度10%) それぞれ100mlに、テトラヒドロフランおよびアセトンそれぞれ80mlずつ添加し、次いでエチルアセテート20mlを加え、攪拌しつつこれに前記分散液〔A〕で用いたカプラー20gずつを一度に加えた。するとこのカプラーは1~2分間で全部溶解し、均一なコロイド液となつた。ロータリーエバポレータで溶媒を減圧留去し、10%ゼラチン溶液を100ml加えて均一な分散液〔B〕, 〔C〕, 〔D〕を得た。

この〔A〕, 〔B〕, 〔C〕, 〔D〕の各分散液をそれぞれカラーペーパー用臭化銀写真乳剤と混合し、ポリエチレンフタレートオーバーコートをする、紙支持体上に第4表の様に塗布して、試料1, 2, 3および4を得た。

第 4 表

試料 No	分散液	カプラー量	銀 量
1	〔A〕	9.1	6.1
2	〔B〕	8.8	5.8
3	〔C〕	9.0	6.0
4	〔D〕	9.3	6.2

この4つの試料をそれぞれウェッジ露光後、40 次の組成の現像液で31℃、3分30秒間現像し、漂白定着、水洗処理し乾燥した。

(現像液)

2-メチル-4-(N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-アミノ)ア

ニリン1.5硫酸塩

4.5g

炭酸ナトリウム

20g

臭化カリウム

2.0g

亜硫酸ナトリウム

3.0g

ヒドロキシルアミン硫酸塩

2.0g

ヘキサメタリン酸ソーダ

2.0g

ベンジルアルコール

10ml

水を加えて1ℓにし、pH10.1に調整する。

得られた各試料につき、写真特性を測定した。その結果を第5表に示す。ここで感度は試料1（ジブチルフタレートを用いてプロテクト法で分散したもの。）を100とした場合の相対感度である。

第 5 表

試料No	感 度	Dmin	r	Dmax
1	100	0.08	2.20	2.28
2	102	0.06	2.25	2.30
3	105	0.09	2.18	2.31
4	102	0.05	2.30	2.28

第5表から明らかな如く、本発明に係る水性分散液を用いたハロゲン化銀写真感光材料は、ジブチルフタレートを用いたものとほぼ同等のすぐれた写真特性を示すことがわかる。

また、同時に分散液〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕を常温（23℃）、常圧下で2日間放置し、顕微鏡下観察して析出物、凝集物の有無を観察したところ、分散液〔A〕にはカプラーの析出、凝集が多数あるが、分散液〔B〕、〔C〕、〔D〕には析出物、凝集物ともにほとんど見られず、ジブチルフタレートを用いてプロテクト分散したものよりもすぐれた安定性を有している事がわかった。

またさらに、上記現像処理した試料1、2、3および4をキセノンランプ照射下、2週間耐光試験を行つた。D_M部分での色画像の残存率を測定した結果を第6表に示す。

第 6 表

試 料 No	色画像残存率 (D _M) (%)
1	12
2	68
3	75
4	78

第6表から明らかな如く、同じカプラーを用いた場合でも、本発明に係る水性分散液を用いた場合（試料No.2、3および4）の方がジブチルフタレートでプロテクト分散した場合（試料No.1）よりも耐光性にすぐれている事がわかる。

実施例-5

紫外線吸収剤である2-（2'-ヒドロキシ-5'-イソオクチル-フェニル）ベンゾトリアゾール10gをジブチルフタレート10g及びエチルアセテート50mlの混合物中に溶解した。この溶液を分散剤としてアルカノールX_cを含む5%ゼラチン溶液200mlと混合し、コロイドミルを用いて分散させ分散液〔A〕を得た。

一方、実施例-4で用いた本発明に係る水性分散液（製造例1、3および5で得たもの）それぞれ100mlに、テトラヒドロフラン：アセトン＝1：1の混合溶媒180ml、エチルアセテート25mlを加え、攪拌しつつ前記分散液〔A〕で用いた紫外線吸収剤10gをそれぞれ加えた。すると1～2分間ですべての紫外線吸収剤は溶解し均一なコロイド液となつた。次いでロータリーエバポレータを用いて上記有機溶媒を減圧下で除去し、10%ゼラチン溶液100ml中に加えて、分散液〔B〕、〔C〕および〔D〕を調製した。

次いで分散液〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕をそれぞれ2.5%ゼラチン水溶液40mlに加え、トリアセテート支持体上に塗布して試料1、2、3および4を作製した。

各試料について370nm及び415nmにおいて分光光度計を用い光学濃度を測定した。その結果を第7表に示す。

第 7 表

試 料 No	370 nm	415 nm
1	1.6	0.32
2	1.8	0.15
3	2.3	0.10
4	1.9	0.08

第7表から明らかな如く、紫外線吸収剤を本発明に係る水性分散液によつて分散したものは（その分散粒径の細かさによるものと考えられるが）、高いレベルの濃度を紫外外部にもち、かつ可視部の光学濃度は低く、鋭いカットオフ特性を示すことがわかる。

35

実施例-6

マゼンタ色素生成カプラーとして4, 4'-ビス
(1-(2, 4, 6-トリクロルフエニル)-3
-(3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ
アセトアミド)ベンツアミド)-ピラゾリン-5
-オン) 10g と、DIR物質として2-(1-フェ
ニルテトラゾリル-5-チオ)-4-オクタデシ
ルスクシンイミド) インダノン1.2g とを、トリ
クレジルホスフェート10g、エチルアセテート30
mlの混合溶媒に溶解した後、分散剤としてアルカ
ノールX₆を含む5%ゼラチン溶液100ml中に加え
て常法に従ってコロイドミルにてプロテクト分散
して、分散液〔A〕を得た。

一方、製造例1にて合成した本発明に係る水性
分散液(固形分濃度10%) 50ml中に前記マゼンタ
色素生成カプラー10g とDIR物質1.2gを加え、
次いでこの液中に攪拌しながらトリクレジルホス
フェート:アセトン=1:1の混合溶媒30mlを加
えると1~2分間で均一なコロイド液となつた。
次いで上記溶媒をロータリーエバポレータによつ
て減圧留去し、10%ゼラチン50mlを加えて分散
し、分散液〔B〕を得た。

上記分散液〔A〕および〔B〕をそれぞれ緑感

36

性カラーネガ用沃臭化銀乳剤と混合し、下記第8
表の通りにトリアセテート支持体上に塗布して比
較試料および本発明試料を作つた。

第 8 表

	分散液	カプラー量 [mg/100cm ²]	銀 量 [mg/100cm ²]
比較試料	〔A〕	9.0	11.5
本発明試料	〔B〕	9.3	12.2

得られた各試料をウェッジ露光後、一般用カラ
ーネガフィルムの処理に用いられる現像処理プロ
セスに従って現像処理したのち、写真特性を測定
した結果を第9表に示す。なお、感度は比較試料
の感度を100とする相対感度である。

第 9 表

	感 度	Dmax	r	Dmin
比較試料	100	2.1	0.77	0.22
本発明試料	102	2.1	0.72	0.15

第9表から明らかな如く、本発明に係る水性分
散液はDIR物質の分散に対してもすぐれた効果を
示し、且つ粒状性においてはさらにすぐれた効果
を示すことがわかる。